UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

# THÈSES

PRÉSENTÉES

# A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

**M. David WOLK**

*Ancien élève de « Ludwig Universität » de Giessen*
*et de « Königliche Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität » de Bonn*
*Chimiste I. C. B.*

---

1re THÈSE : Contribution à l'étude de l'azoture d'aluminium et de l'azoture de Baryum.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

---

*Soutenues le 14 Avril 1910 devant la Commission d'examen*

---

*Président* . . . . . M. GUNTZ

*Examinateurs* . . . M. GUYOT.
M. WAHL.

---

NANCY
IMPRIMERIE ALBERT BARBIER
4, QUAI CHOISEUL, 4

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

# THÈSES

PRÉSENTÉES

# A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

**M. David WOLK**

*Ancien élève de « Ludwig Universität » de Giessen*
*et de « Königliche Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität » de Bonn*
*Chimiste I. C. B.*

---

1re THÈSE : Contribution à l'étude de l'azoture d'aluminium et de l'azoture de Baryum.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

---

*Soutenues le 14 Avril 1910 devant la Commission d'examen*

---

*Président* . . . . . M. GUNTZ

*Examinateurs* . . . M. GUYOT.
M. WAHL.

ACAD. NANCY-METZ

NANCY
IMPRIMERIE ALBERT BARBIER
4, QUAI CHOISEUL, 4

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

# FACULTÉ DES SCIENCES

**Doyen**

M. FLOQUET, ✻, I ◍.

**Doyen honoraire**

M. GRANDEAU, C ✻, I ◍, C ❁.

**Professeurs honoraires**

MM.

GRANDEAU, C ✻, I ◍, C ❁ ; FRIANT, ✻, I ◍ ; HALLER, C ✻, I ◍ ; BLONDLOT, O ✻, I ◍ ; CARTAN, I ◍ ; BLAISE, I ◍.

**Chargé de cours honoraire**

M. MILLOT, I ◍

**Professeurs**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | LE MONNIER, ✻, I ◍, ❁ . . | *Botanique.* |
| | FLOQUET, ✻, I ◍ . . . . . | *Analyse.* |
| | THOULET, ✻, I ◍ . . . . . | *Minéralogie.* |
| | MOLK, ✻, I ◍ . . . . . | *Mécanique rationnelle.* |
| | CUÉNOT, I ◍, ❁ . . . . . | *Zoologie.* |
| | GUNTZ, ✻, I ◍. . . . . | *Chimie minérale.* |
| | VOGT, I ◍ . . . . . | *Mathématiques appliquées.* |
| | PETIT, ✻, I ◍, ❁ . . . . . | *Chimie agricole.* |
| | MULLER, I ◍. . . . . | *Chimie physique et électro-chimie.* |
| | NICKLÈS, ✻, I ◍. . . . . | *Géologie.* |
| | MINUIN, I ◍. . . . . | *Chimie.* |
| | GUTTON, I ◍. . . . . | *Physique.* |
| | ROTHÉ, I ◍. . . . . | *Physique.* |

**Professeurs adjoints**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | GAIN, I ◍. . . . . | *Botanique.* |
| | BOUIN, I ◍, ❁ . . . . . | *Zoologie appliquée.* |
| | GUYOT, I ◍. . . . . | *Chimie tinctoriale.* |

**Chargés de cours**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | WAHL, A ◍. . . . . | *Chimie industrielle.* |
| | BOUTROUX. . . . . | *Calcul différentiel et intégral.* |
| | GRIGNARD, I ◍. . . . . | *Chimie organique.* |

**Maîtres de conférences**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | MAUDUIT, I ◍ . . . . . | *Electrotechnique.* |
| | REBOUL. . . . . | *Physique.* |

**Chargé d'un cours supplémentaire**

| | | |
|---|---|---|
| M. | MARSAL, I ◍ . . . . . | *Météorologie.* |

**Secrétaire**

M. ROVEL, I ◍.

A LA

# MÉMOIRE

DE

MON CHER PÈRE

(15-II-1852 — 28-XII-1906)

*Témoignage d'affection*
*et de reconnaissance inconsolable*

A MES BIEN-AIMÉS PARENTS

---

A MES CHERS AMIS

*Témoignage de reconnaissance*

*A MON MAITRE*

MONSIEUR A. GUNTZ

DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE NANCY
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

*Hommage de profonde reconnaissance*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

# L'AZOTURE D'ALUMINIUM

## et de l'azoture de baryum

# INTRODUCTION

La première partie de notre travail est une contribution à l'étude de l'azoture de l'aluminium, corps qui présente une grande importance pour l'agriculture (1) et l'industrie métallurgique (2).

1. Franck. — Chem. Zeitung, t. **22**, p. 263, **1897** ;
Fichter. Zeitschrift für anorgarische Chemie, t. **54**, p. 324, **1907** : « *Derartige Aluminiumnitrid ist direckt geeignet für Pflanzen als Stikstoffdünger zu dienen.* »
Jamano J. — *Can aluminium salts accelerate the growth of plants ?* Bull. of the College of Agricul. Tokyo, t. **6**, pp. 429-432, **1895** ; Cent. Bl. I, p. 1474, **1905**.
Voir la brochure de M. le Professeur Dr Paul Wagner : *Die Stickstoffdüngung der Kulturpflanzen*. Darmstadt **1890**. Imprimerie Winter.
Voir l'article : l'*Industrie nitratière de Norvège* par M. Grandau. Journ. d'Agriculture pratique, 13 janvier **1910**.
Voir l'opuscule : l'Azote nitrique et l'Agriculture. Paris **1909-1910**. Librairie agricole.

2. Rousseau et Morin. — Technologiste, p. 406, **1857** ; Polyt. Centralblatt, p. 887, **1857** ; Cent. Bl., p. 479, **1857** ; Jahresberich, Wagner, t. **3**, p. 2, **1857**.
Schirges. — *Briefe über die Pariser Weltausstellung*, p. 222, **1855** ;

De nombreux observateurs ont signalé déjà l'absorption par l'aluminium de quantités variables d'azote, mais les résultats obtenus étant différents suivant les auteurs, nous avons cru utile de faire l'historique de cette question et d'en reprendre l'étude.

La deuxième partie de notre travail est une contribution à l'étude de l'azoture de baryum ([3]) et ses réactions avec l'azote en présence du fer.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, sous la direction de M. le Professeur A. Guntz, à qui nous adressons ici l'expression de notre profonde

---

Charrière. — Compt. Rend., p. 240, **1855** ; Dingt. Journ. t. **89**, p. 210 ;

Pellet et Fribourg. — Ann. Chim. anal. appl., t. **10**, pp. 373-376 ; **1905.**

Goldschmidt et Vautrin. — Jour. Soc. Chem. Ind., t. **17**, pp. 543-545, **1898** ;

Goldschmidt. — Zeitschrift für Electrochimie, t. **4**, pp. 494-498, **1898** ;

Annalen d. Chem. u. Phar., Liebig, t. **301**, pp. 19-28 ; Centralblatt, **1898**, I, p. 1183 et II, p. 84.

Tissier. — *Importance de l'aluminium en métallurgie.* Rouen, **1862** ; Répert. de chimie appl , t. **4**, pp. 129-130, **1862** ; Dingl. Jour., t. **165**, p. 314 ; t. **166**, pp. 427-429 ; Berg-und hüttenm. Zeit. p. 392, **1862** ; Polytech. Centralblatt, pp. 1338-39, **1862** ; Jahresbericht, Wagner, t. **8**, pp. 5-8, **1862.**

3. Voir l'article : *Uber das Vorkommen des Baryums in der Pflanze und im Boden*, par Hornberg. Landwirt. Versuch-Station, t. **51**, pp. 473-478. München, **1899**.

Voir Gaudin. — Compt. Rend., t. **54**, p. 687 ; Répert. de chimie appl., t. **4**, p. 166, **1862** ; Jour. für pakt. Chemie, t. **85**, p. 516 ; Dingl. Journ., t. **164**, p. 379 ; Polytech. Centralblatt, pp. 1001-1005, **1862** ; Jahresbericht, Wagner, t. **8**, pp. 288-291, **1862.**

reconnaissance pour les conseils bienveillants qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de ces recherches qu'il a inspirées.

*Institut chimique de l'Université de Nancy.*

*Février 1910.*

# PREMIÈRE PARTIE

# AZOTURE DE L'ALUMINIUM

CHAPITRE I

# APERÇU HISTORIQUE

En 1862 déjà, Briegleb et Geuter [1] dans leurs recherches « sur l'azoture de magnésium et l'affinité du gaz azote pour les métaux » constataient que l'aluminium avait la propriété d'absorber de l'azote. Mais ils ne poussèrent pas leurs recherches plus avant ; l'azoture d'aluminium qu'ils avaient obtenu ne contenait que 3 % d'azote, et la quantité obtenue était insuffisante pour en faire l'analyse. On pouvait conclure avec certitude, font-ils remarquer, dans leurs expériences [2] que l'aluminium ne contenant ni Si ni Fe peut s'unir à l'azote.

1. Briegleb u. Geuter. — Annalen der Chemie u. Pharmacie, Liebig, t. **123**, pp. 228-248, **1862.**

2. Briegleb u. Genter. — Annalen der Chimie u. Pharmacie, Liebig, t. **123**, p. 239. **1862.**

Mallet [3] avait obtenu de meilleurs résultats, quoique n'ayant obtenu que 0,0375 de substance assez pure pour l'analyse. Mais il réussit à définir le composé $AlN^3$ et les différentes propriétés de cet azoture d'aluminium, notamment celle de se décomposer sous l'influence d'alcalis fondus ou en solution concentrée, et de se transformer, chauffé à l'air libre, en alumine avec dégagement de l'azote.

Moissan [4] prouva que tout aluminium du commerce contenait de l'azote, et que par cela même les qualités mécaniques de l'aluminium se trouvaient altérées, car la présence de l'azote rend le métal facilement attaquable.

Rossel et Franck [5] obtinrent l'azoture d'aluminium en chauffant à l'air libre un mélange de poudre d'aluminium et de poudre de carbure de calcium. Mais la teneur en azote de l'azoture d'aluminium ainsi obtenue

3. Mallet. — Journ. Chem. Soc., t. **2**, p. 349, **1876** ; Jahresbericht, pp. 238-239, **1876** ; Bull. Soc. Chim., t. **27**, p. 167-168, **1877**.

4. Moissan. — Bull. Soc. Chim. t. **2**, p. 1021, **1894** ;
— Le four électrique p. 267, **1897**.
Voir Richards et Thomson : *Recent determinations of the electrical conductivity of Aluminium*. Chim. News, t. **75**, pp. 217-218, **1897**.
Calvert et Johnson. — Philos. Magazine, p. 240, **1855** ; Dingl. Jour. t. **83**, p. 285 ; Jahresbericht, Wagner, t. **3**, p. 4, **1855**.
Goldschmidt H. — Zeitschrift für Elecktrochimie, t. **4**, pp. 494-498, **1907-1908**.
[illegible] G. — Chemik. Zeitung, t. **8**, pp. 37-38, **1884** ; Jahresbericht, Wagner, t. **30**, p. 190, **1884**.

5. Rossel u. Franck. — Chem. Zeitung. t. **20**, p. 38, **1897**.

n'était que de 15,20 % ce qui ne répond pas à la formule théorique $Al^2N^2$. « Un produit, obtenu de cette façon, dit Franck ([6] ne peut renfermer plus de 15-20 % d'azote. En faisant passer un courant d'azote pur sur le mélange $Al + CaC^2$, nous n'aboutîmes pas à de meilleurs résultats. »

Matignon ([7] reconnut également qu'en chauffant de la poudre d'aluminium pur à l'air libre, il se forme outre l'oxyde de l'azoture d'aluminium.

Arons ([8] observa la formation d'azoture d'aluminium en opérant dans une atmosphère d'azote avec l'arc voltaïque. Il ne précise pas la quantité d'azote renfermé dans l'azoture d'aluminium ainsi obtenu.

Zenghelis ([9] obtint de l'azoture d'aluminium en élevant la température d'aluminium pulvérisé à peu près à 4000°. Il pensait que, à des températures extrêmement élevées, l'aluminium se combinerait directement avec l'azote pour donner un azoture.

Fichter ([10] obtint un azoture d'aluminium riche en N, en faisant passer à travers un mélange de bronze d'aluminium et de noir de fumée fortement chauffé

---

6. Franck. — Chem. Zeitg., t. **21**, p. 263, **1897**.

7. Matignon. — Com. Rendus, t. **130**, p. 1390, **1899**.

8. Arons. — Naturwiss. Rundschau, t. **14**, pp. 453-454 **1899**, Berlin.

9. Zenghelis. — Zeitschrift für Elektrochimie, t. **9**, pp. 698-700, **1903**.

10. Fichter. — Zeitschrift für anorgan. Chem., t. **54**, pp. 322-327, **1907**.

un courant d'azote de l'air. Il trouvait 26,70 % au lieu des 34,16 % que demande la théorie.

Il obtint l'azoture dans un état de pureté beaucoup plus grand en effectuant la combinaison directe dans un tube de nickel.

Henderson et Galletly [11] à la suite du travail de Beibly et Henderson [12] « sur les réactions de l'ammoniaque sur les métaux à température élevée » formèrent également de l'azoture d'aluminium en dirigeant à très haute température de l'ammoniaque sur de l'aluminium. Mais l'azoture d'aluminium obtenu renfermait peu d'azote, bien qu'il s'y décompose beaucoup de $NH^3$, plus que lorsqu'il s'agit de manganèse, de chrome, de molybdène, de tungstène et de titane.

Weston et Ellis [13] obtinrent de l'azoture d'aluminium en traitant de l'aluminium avec du charbon de bois ; le charbon de bois renferme en effet beaucoup d'air.

Ellis [14] rapporte que lorsqu'on chauffe un mélange de poudre de magnésium et de poudre d'aluminium, il se forme à l'air libre un azoture d'aluminium.

---

11. Henderson et Galletly. — Jour. Society Chem. ind. t. **27**, pp. 387-388, **1908**.

12. Beibly et Henderson. — *The Action of Ammonia on Metals at High Temperatures*. Journ. Chem. Society, t. **79**, pp. 1245-1256, **1901**.

13. Weston et Ellis. — Chem. News, t. **97**, pp. 219-226 et 233-234, **1908**.

14. Ellis. — Chem. News, t. **99**, p. 4, **1909**.

Joukow ([15]) produit un azoture d'aluminium, correspondant à la formule AlN, en faisant réagir du gaz ammoniac sur de l'aluminium porté à une haute température dans un four électrique.

Sofianopoulos ([16]) a obtenu de l'azoture d'aluminium en dirigeant directement sur de l'aluminium métallique chauffé au rouge un courant de gaz ammoniac pur, d'hydrazine ou l'acide azothydrique gazeux.

D'après un brevet de Serpek ([17]), on produit de l'azoture d'aluminium en chauffant à haute température de l'argile mêlée de charbon à du carbure de fer.

Cet aperçu historique nous fait voir que dans ces dernières années la question de l'aluminiun en réaction avec l'azote a été l'objet de nombreuses recherches et que les opinions sur l'influence de l'azote sur l'aluminium, ainsi que les conditions de préparation d'un aluminium riche en azote sont encore mal définies.

Nous allons essayer d'établir les causes des divers résultats obtenus et indiquer le meilleur procédé de fabrication de l'azoture d'aluminium pur.

---

15. Joukow. — Jour. Soc. Phys. Chem. Russe, t. **40**, pp. 457-459. **1908.**

16. Sofianopoulos. — Bull. Soc. Chim., t. **5**, pp. 614-616, **1909.**

17. Serpek. — D. R. P. nos 181991 et 181992, **1907** ; Cent. Blt. I, p. 1520, **1907** ; Chemiker Zeitung, t. **33**, p. 666, **1909** ; D. R. P., no 216746, **1909.**

CHAPITRE II

# PARTIE EXPÉRIMENTALE

## A. — Différentes méthodes

Briegleb et Geuter [1] prirent un poids déterminé de limaille d'aluminium du commerce (« de « France », l'introduisirent dans une nacelle de porcelaine dans un tube en verre de Bohême et la portèrent dans le fourneau de Liebig durant deux heures au rouge. L'aluminium avait augmenté de poids d'environ 3 %, et laissait voir à la surface une légère couche blanche ; l'intérieur avait une teinte jaune-brun et n'avait pas fondu. Lorsqu'on le fondait avec de l'hydrate de potasse, il se dégageait beaucoup d'ammoniaque.

1. Briegleb et Geuter. — Annal. d. Chemie et Phar. Liebig, t. **123**, p. 228, **1862**.

2. Voir Moissan. — Le four électrique, p. 267. **1897**.

J. W. Mallet [3] chauffa dans un four Deville au charbon de cornue, de l'aluminium avec du carbonate de soude. Sur le régule d'aluminium, on observe des particules jaunes cristallines et en dissolvant la masse dans HCl étendu, on obtint une masse jaunâtre auquel l'analyse donne Al N pour formule. A l'air humide, ils devinrent peu à peu jaune-soufre et se transformèrent en alumine blanche avec dégagement d'ammoniaque. Les acides et les alcalis attaquent ce composé très rapidement dans une solution concentrée, lentement dans une solution étendue. Chauffé à l'air, il se transforme lentement, la fusion avec des alcalis le décompose rapidement avec production d'ammoniaque.

C'est de cette façon que Franck [4] produit de l'azoture d'aluminium. On mélangea dans des proportions déterminées de la poudre d'aluminium fine avec du carbure de calcium pulverisé « les proportions du mélange sont pour beaucoup dans l'obtention d'un métal riche en azote », et le tout fut soumis à la chaleur d'un foyer soufflé. Il se produit d'abord à la surface du mélange une flamme bleuâtre, puis la masse devient rouge, l'inflammation se propage et subitement, sans que rien ne soit projeté dehors, c'est une incandescence éblouissante du contenu. En se refroidissant, il y a une partie qui reste sans cohesion, l'autre, fondue, est une

3. Mallet. — Journ. Chem. Soc. t. **2**, pp. 349-351, **1876** ; Bull. Soc. chim., t. **27**, pp. 167-168, **1877** ; Jahresberichte, pp. 238-239, **1876**.

4. Franck. — Chemiker Zeitung, t. **21**, p. 263, **1897**.

poudre allant du blanc-gris au jaune-gris, qui d'abord reste indifférente à l'air humide et ne répand une faible odeur d'ammoniaque qu'au bout de plusieurs heures. Dans l'eau bouillante, il y a production lente de $NH^3$ ; dans la potasse, il y a dégagement de $NH^3$ en grande quantité. « Un produit obtenu de cette façon ne peut renfermer plus de 15,20 % d'azote. Et les résultats ne sont pas meilleurs quand on dirige un courant d'azote pur sur de l'aluminium », dit M. Franck (5).

Franck observait que de la poudre d'aluminium et de la chaux éteinte et sèche donnent par la chauffe également un azoture d'aluminium riche en N.

Matignon (6), à l'occasion du travail de Tonzes-Diacon (7) sur la « préparation de quelques composés de l'aluminium et des dérivés hydrogènes correspondants » communique l'observation suivante sur un procédé de fabrication de l'azoture d'aluminium. De la poudre d'aluminium s'enflamme facilement dans une cornue fortement chauffée (8). Quand l'inflammation est commencée, elle se continue toute seule. A l'air, il y a en même temps combinaison de l'aluminium avec l'azote avec formation d'azoture d'aluminium.

---

5. Voir article cité plus haut.

6. Matignon. — Comptes Rend., t. **130**, pp. 1391-1394, **1890.**

7. Tonzes-Diacon. — Comp. Rend., t. **130**, pp. 1314-1316, **1890.**

8. Tonzes-Diacon se sert pour enflammer les métaux d'un ruban de magnésium ou mieux d'une pastille combustible d'aluminium.

Arons ([9] obtient un azoture d'aluminium en produisant entre des électrodes d'aluminium et dans une atmosphère d'azote un arc voltaïque. Cet azoture qui recouvrait les électrodes d'aluminium était d'un noir-gris. Il n'est pas soluble dans l'eau et développe de l'ammoniaque en présence de KOH. Arons fait remarquer l'importance d'une formation possible d'azote atmosphérique, quand les réactions ont lieu à l'air libre.

Zenghelis ([10] dans son étude « sur les réactions chimiques aux températures extrêmes » pensait que quand on chauffait de la poudre d'aluminium avec 15 % de graphite ou de noir de fumée, il se formait à haute température en ajoutant après coup de l'azote, de l'azoture d'aluminium. Dans CO et le dioxyde de carbone, $CO^2$, l'aluminium brûle avec production de $Al^2O^3$ et carbure d'aluminium, dans NO et $N^2O$ avec formation de l'azoture d'aluminium, $Al^2N^2$ ([11].

Donc en y dirigeant de plus un courant de N-gaz, on peut obtenir un azoture riche d'aluminium.

Fichter ([12] fit un mélange de 32 grammes de bronze

---

9. Arons. — Naturwissenschaf. Rundschau, t. **14**, pp. 453-454, Berlin, **1899.**

10. Zenghelis. — Electrochemische Zeitschrift, t. **10**, pp. 109-110, **1903.**

11. Voir Moissan : *Sur les conditions de formations de carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium.* — Annales de Chim. Phys., t. **16**, pp. 145-152, **1899**.

Voir Ditte : *Sur les propriétés d'aluminium.* — Dito, pp. 152-162 ; Comp. R., t. **100**, pp. 573, 782, **1890.**

12. Fichter. — Zeitschrift für anorg. Chem., t. **54**, pp. 322-327.

d'aluminium et de 1,5 gr. de noir de fumée qui « divisait l'aluminium avec le plus d'efficacité dans toutes les circonstances qu'il a essayées » ([13] et le chauffa dans une cornue fermée jusqu'à incandescence, qui augmenta sans qu'on eut besoin de chauffer davantage. Lorsque la réaction fut finie, il trouva au haut de la cornue une couche blanche d'aiguilles de silicate d'aluminium et dessous une masse gris-bleu d'un pourcentage assez élevé d'azoture d'aluminium. Cet azoture d'aluminium ne renferme qu'à peu près 25 à 26 % d'azote.

Il fabriqua également l'azoture d'aluminium dans le four électrique de Heraus en faisant passer sur du bronze d'aluminium un courant d'azote. A la température de 720-740°, il se produisit une vive réaction et il pense par ce fait confirmer l'observation de White et de Kirschbraun ([14] qui avaient fixé à 700° la température favorable pour obtenir de l'azoture d'aluminium. « Sans aucun doute, observe M. Fichter, la réaction commence déjà au-dessous du point de fusion de l'aluminium (657.3°). Ceci explique le fait que la poudre de bronze n'est pas fondue ensemble » ([15]. En général, on ne réussit pas dans une seule opération à unir tout l'aluminium libre à l'azote. En effet, l'azoture s'agglomère et enveloppe le métal non transformé.

---

13. Voir article cité plus haut, p. 324.

14. White et Kirschbraun. — Jour. Americ. Chem. Soc., t. **28**, pp. 1343-49, **1906**.

15. Article cité, p. 325.

L'azoture d'aluminium ainsi obtenu, est une poudre gris bleuâtre, sans trace de cristallisation. Elle réagit lentement à l'air. Mais il faut de l'eau à haute température pour la transformer complètement en ammoniaque et en hydroxyde d'aluminium. A l'ébullition avec de l'hydroxyde de potassium, elle se dissout rapidement avec dégagement d'ammoniaque.

Henderson et Galletly ([16]) dirigent sur de l'aluminium placé dans un tube porcelaine chauffé, un courant de gaz ammoniac. L'aluminium se transforme en azoture, pourtant l'aluminium ne se transforme pas complètement en azoture, même s'il y a beaucoup de $NH^3$ de décomposé. Ces chercheurs sont d'avis que le changement se produit par la formation stable et la décomposition d'azotures instables. Ces azotures sont plus facilement fusibles que les métaux.

Pour obtenir de l'azoture d'aluminium il faut, comme pour tout azoture métallique, un excès de $NH^3$, car ils ne sont stables qu'en présence d'un excès. De plus, il faut maintenir une température déterminée, variable pour chaque métal ([17]).

Weston et Ellis ([18]) préparèrent de l'azoture d'alumi-

---

16. Henderson et Galletly. — Jour. Soc. Chim. Ind., t. **27**, pp. 387-89, **1908.**

Voir aussi Beibly et Henderson : *The Action of Ammonia on Metals at High Temperatures.* — Journ. Chem. Soc., t. **79**, pp. 1245-1256, **1901.**

17. Voir Fowler : *Iron Nitride*, Jour. Chemical, Soc., t. **79**, pp. 285-299, **1901**.

18. Weston et Ellis. — Chem. News, t. **97**, pp. 219-226 et 233-234, **1908**.

nium en chauffant de l'oxyde de carbone et du bioxyde de carbone, CO et $CO^2$, avec de l'aluminium en présence de l'azote de l'air, il se forme à la combustion du carbure d'aluminium et d'azoture d'aluminium. Pour leurs expériences, ils se servirent de charbon de bois parce qu'il renferme une quantité de carbone et d'azote de l'air dix fois son propre volume. Des mélanges de carbone et d'aluminium offraient peu de changement même, lorsqu'ils étaient purgés d'air avant le rouge par une pompe de Tœpler. Des mélanges sur qui passait un courant d'air, réagirent avant l'échauffement au rouge. La réaction de ce mélange gagne toute la masse et donne du carbure, de l'oxyde et surtout de l'azoture.

Ellis [19] prépare un mélange d'oxyde d'aluminium, de poudre de magnésium, de sable ferrugineux et l'allume avec une allumette ou du magnésium enflammé. Bientôt commence une réaction intense. Dans le mélange $Al^2O^3 + Mg$, le magnésium remplace l'autre métal, car la chaleur de combustion du magnésium est plus forte que celle de l'aluminium. Le métal ainsi mis en liberté, s'unit aussitôt à l'oxyde et à l'azote de l'air pour donner un produit noir qui dégage une forte odeur d'ammoniaque quand il vient en contact avec de l'eau. Un excès de magnésium donne une plus grande quantité d'azoture.

Joukow [20] chauffe de la poudre d'aluminium dans un

---

19. Ellis. — Chem. News, t. **99**, p. 4, **1909**.

20. Joukow Ivan. — Jour. Soc. Phys. Chim. Russe. t. **40**, p. 458, **1908**.

four électrique et y dirigea un courant de N-gazeux. Son travail déjà mentionné ne nous renseigne pas sur les propriétés de l'azoture obtenu. Il indique seulement que la température favorable à la formation d'un composé riche en N était 800-825°, il trouva que la formule de l'azoture d'aluminium ainsi préparé était : Al N, ou correspondant à 65,94 Al, 34,06 N.

D'après Sofianopoulos ([21] lorsqu'on chauffe de la poudre d'aluminium dans un tube de porcelaine jusqu'à la température du rouge, sans toutefois atteindre le point de fusion de l'aluminium en faisant passer un courant de $NH^3$, on obtient une masse spongieuse, grise et amorphe, contenant une petite quantité de Al métallique, qui peut être éliminée quand on la pulvérise et qu'on la traite à chaud par le Hg. Al N décompose les acides à froid en donnant de l'ammoniaque et un sel d'aluminium. A la température ordinaire, il décompose l'eau très lentement ; la réaction est plus vive à haute température. Avec les alcalis caustiques, on obtient un dégagement d'ammoniaque.

D'après Serpek ([22] lorsqu'on chauffe à très haute température dans un four électrique à induction du carbure de fer sur lequel on projette un mélange de charbon et d'aluminium, il se forme d'abord du carbure d'aluminium qui réagissant sur l'alumine donne

---

21. Sofianopoulos. — Bull. Soc. Chim., t. **5**, pp. 614-616, **1909.**

22. Serpek. — Chemiker Zeitung, t. **33**, p. 666, **1909.**

de l'aluminium qui à l'état naissant absorbe l'azote de l'air pour donner l'azoture d'aluminium. Les réactions étaient les suivantes :

$$Al^4 C^3 + Al^2 O^3 = 6\,Al + CO,$$
$$6\,Al + 6\,N = 3\,Al^2 N^2 \quad (23$$

D'après l'auteur « presque tout l'aluminium se combine à l'azote », sans qu'il indique d'ailleurs la teneur d'azote du composé obtenu.

## B. — Notre méthode

Avant d'exposer en détail le résultat de nos recherches, nous indiquerons d'abord la méthode que nous avons employée.

Des expériences que nous venons de relater, nous voyons que les résultats obtenus dans l'action de l'azote et du gaz ammoniac sur l'aluminium sont contradictoires. Aussi, nous avons voulu répéter les expériences de Sofianopoulos et de Joukow qui nous semblaient *a priori* devoir donner l'azoture le plus pur.

Pour répéter l'expérience de Sofianopoulos, nous avons préparé du gaz ammoniac sec en chauffant une solution de la $Ca\,Cl^2$ saturée à froid de $NH^3$ pur.

Le gaz qui se dégage est desséché en passant d'abord

---

23. Voir Gesellschaft für Stickstoffdünger : *Verfahren zur Hertellung von Stickstoffverbindungen aus dem Carbiden der Erdalkalien.* Centralblatt p. 1059, t. **2**, **1905** ; D. R. P. 163320, **1905**.

dans un flacon laveur contenant une solution concentrée de Na OH, puis par une série de tubes desséchants contenant : le premier des fragments de soude fondue, le dernier du sodium métallique en fil. Le gaz passe ensuite dans un tube de porcelaine placé dans le four électrique à résistance de M. Guntz [24], dont on peut élever graduellement la température au moyen d'un rhéostat. Pour mesurer avec précision la température de réaction, on fixe à l'intérieur du tube de porcelaine une pince thermo-électrique à fils platine et platine rhodié de M. Le Chatelier. La pince est reliée à un galvanomètre dont les déviations donnent la température à quelques degrés près.

Nous admettons que la température extérieure du tube de porcelaine est égale à la température intérieure, car nous aurons toujours la précaution de faire passer un courant de gaz très lent à l'intérieur de l'appareil afin que sa température soit celle de l'enveloppe.

Dans le tube de porcelaine, nous placerons l'aluminium dans une nacelle de porcelaine.

Comme dans son mémoire Sofianopoulos indique que la température peut être évaluée inférieure à la température de fusion de l'aluminium, nous avons fait une première expérience en chauffant vers 600°.

Nous avons commencé à faire passer le gaz ammoniac à froid dans l'appareil de manière à le purger complètement de l'air qu'il pouvait renfermer, ce qu'on

---

24. Guntz. — Bull. Soc. Chim., t. **27**, pp. 153-157, **1902**.

pouvait apprécier en faisant passer l'ammoniaque dans un appareil Dupré avec joint de mercure, l'appareil était plein d'acide sulfurique étendu. Lorsque le gaz ammoniac est totalement absorbé on peut être sûr que l'appareil ne renferme plus d'air.

On commence à chauffer lentement le tube de chauffage électrique et l'on porte la température jusque vers 600° que l'on maintient pendant deux heures.

On constate que dans ces conditions l'ammoniac est intégralement absorbé par l'acide sulfurique et il ne reste que quelques bulles imperceptibles non absorbées. Le gaz ammoniac n'a donc pas réagi à cette température sur l'aluminium, car s'il y avait eu réaction, il y aurait eu dégagement d'hydrogène.

$$Al + NH^3 = AlN + H^3$$

L'aluminium employé était en petits grains d'environ $0^m2$ à $0^m3$ de diamètre. Comme contrôle nous avons remarqué que la nacelle n'avait pas subi d'augmentation appréciable de poids.

Tare initiale + 26 gr. 366.

Tare après deux heures de chauffe à 600°, 26 gr. 365.

Nous avons recommencé l'expérience en portant la température jusqu'à 700°, l'augmentation de poids est insignifiante de nouveau.

On peut remarquer cependant que vers 700°, il se produit un petit dégagement gazeux qui est formé, comme l'a montré l'analyse d'un mélange d'azote et d'hydrogène.

Il semblait donc que dans ces conditions l'aluminium dût être attaqué et qu'il dût y avoir formation d'azo-

ture ; il n'en est rien, tout au plus l'aluminium se recouvre d'un enduit très léger d'azoture d'aluminium qui empêche le contact des grains et par conséquent la fusion de la masse ; cette explication doit être exacte, car en employant de l'aluminium en tournure un peu grosse, l'on constate qu'à cette même température de 700°, il y a formation de globules d'aluminium fondus provenant de ce que la masse plus grande de métal rompt l'enveloppe d'azoture. Il faut donc, pour obtenir de l'azoture d'aluminium employer un aluminium en poudre aussi fine que possible.

Nous avons donc recommencé l'expérience en prenant de l'aluminium en poudre impalpable, que l'on trouve dans le commerce sous le nom de « poudre d'argent », mais ce produit qui sert à la peinture est mélangé à des corps gras divers, il faut donc avoir soin de le dégraisser avec le plus grand soin, pour éviter la présence de carbone dans la réaction ainsi que la formation de carbure d'aluminium.

Dans ces conditions nous avons obtenu les mêmes résultats que précédemment ; jusqu'à 700° augmentation de poids insignifiante de la nacelle contenant de l'aluminium chauffé, quoique l'on obtienne toujours la décomposition partielle de l'ammoniac.

Cette décomposition est-elle due à la présence de l'aluminium ou tout simplement à l'action de la chaleur sur le gaz ammoniac.

Pour le savoir nous avons chauffé notre tube de porcelaine en y faisant passer dans les mêmes conditions de température du gaz ammoniac, mais sans

cependant y placer la nacelle avec l'aluminium en poudre. L'expérience nous conduit avec mêmes résultats jusque vers 600° de décomposition insensible du gaz ammoniac, vers 700° décomposition commençant en $N + H^3$ et très forte vers 850-900° où il se dégage d'une façon continue un mélange d'azote et d'hydrogène.

Nous pouvons conclure de nos expériences que le gaz ammoniac n'a pas d'action spécifique sur l'aluminium comme cela a été observé par MM. Guntz et Mentrel [25] pour le baryum qui s'attaque en donnant de l'amidure $Ba(NH^2)^2$ qu'une température plus élevée décompose en donnant de l'azoture $Ba^3N^2$.

$$3\ Ba(NH^2) \rightleftarrows Ba^3N^2 + 4\ NH^3$$

La température de réaction était bien plus basse que lorsqu'on emploie l'azote pur.

Par conséquent pour obtenir l'azoture d'aluminium par ce procédé, il faudra chauffer pendant longtemps de l'aluminium dans le gaz ammoniac à température suffisamment élevée pour obtenir la décomposition de ce gaz en ses éléments azote et hydrogène.

Voici comment nous avons opéré.

On place de l'aluminium en poudre impalpable sans la tasser dans une nacelle en porcelaine que l'on porte à la température de 500° dans un courant de gaz ammo-

---

25. Guntz et Mentrel. — Compt. Rend., t. **135**, pp. 740-742, **1902** ; Bull. Soc. Chim., t. **29**, p. 175, **1903**.

Voir Guntz : *Conférence sur la préparation et les propriétés des métaux alcalino-terreux* du 24 avril **1907**, à Mulhouse. Bull. Soc. Ind. de Mulhouse. Juin **1907**.

niac, puis progressivement et très lentement on arrive à la température de 810-850° que l'on maintient pendant trois heures. On laisse alors refroidir. On retire de la nacelle une matière grise, amorphe, ne présentant plus d'aluminium métallique visible. L'azoture d'aluminium condense un peu de gaz ammoniac qu'il perd rapidement à l'air libre.

On fait ensuite l'analyse de l'azoture d'aluminium en dosant d'un côté l'aluminium à l'état d'alumine, de l'autre, l'azote à l'état d'ammoniac que l'on obtient en faisant bouillir l'azoture avec une dissolution de soude dans un appareil de Schlœsing et en recueillant $NH^3$ dans une solution titrée d'acide sulfurique.

Nous avons trouvé ainsi pour trois échantillons différents :

| | I. | II. | III. | Moyenne : |
|---|---|---|---|---|
| Al | 67,28 | 68,42 | 67,03 | 67,64 |
| N | 32,60 | 31,59 | 33,02 | 32,40 |
| | 99,88 | 100,01 | 100,05 | |

Théorie pour Al N = $\begin{cases} Al = 65,94 \\ N = 34,06 \end{cases}$ $\begin{matrix} Al = 27,1. \\ N = 14. \end{matrix}$

L'on trouve un résultat un peu faible en azote et un peu fort en aluminium, cela tient aux impuretés du métal dont nous sommes partis qui ne renfermait que 98,7 d'aluminium et que dans notre analyse nous avons compté comme alumine tout le précipité de la solution par l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait l'analyse de l'azoture d'aluminium, il

faut remarquer qu'il est très altérable par l'eau lorsqu'il a été préparé à basse température, lorsqu'il a été calciné à haute température, il n'est plus sensiblement altérable par l'eau froide.

Dans nos expériences nous n'avons pu constater comme l'avait fait Sofianopoulos, la fin de la réaction par la cessation du dégagement gazeux ; cela s'explique facilement, car comme nous l'avons vérifié à la température de la réaction, l'ammoniac est déjà notablement décomposé en ses éléments azote et hydrogène.

Nous avons constaté que comme l'avait annoncé Joukow [26] l'absorption de l'azote par l'aluminium commence vers 800° et vers 825°, elle est assez active pour produire un vide partiel dans l'appareil. Si l'on porte l'appareil à 1000° l'absorption est assez rapide et le produit obtenu correspond d'après son augmentation de poids à l'azoture Al N. Si l'on augmente la température au delà de 1100°, le produit se fritte et ne semble plus avoir de composition bien définie.

---

26. Joukow. — Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. **40**, p. 458.

# DEUXIÈME PARTIE

## Recherches sur l'Azoture de Baryum

CHAPITRE III

# AZOTURE DE BARYUM

Dans ses expériences sur la préparation de l'azoture de baryum au moyen de son amalgame, M. Guntz [1] a reconnu qu'il y avait toujours une notable proportion de fer contenu dans le mélange et lui donnant une couleur noire. M. Maquenne [2] dans ses expériences avait constaté un résultat semblable. En partant de l'action de l'ammoniac sur le baryum, MM. Guntz et Mentrel [3] ont réussi à préparer un azoture de baryum pur à peine coloré en jaune pâle. Nous nous sommes proposés de rechercher si l'on pouvait au moyen de l'amalgame obtenir directement un tel azoture et si par

1. Guntz. — Annales de Chim. Phys., t. **10**, pp. 437-450, **1907.**

2. Maquenne. — Bull. Soc. Chim., t. **7**. pp. 386-388, **1892.**

3. Guntz et Mentrel. — Comp. Rend., t. **135**, pp. 740-742, **1902** ; Bull. Soc. Chim., t. **29**, pp. 578-586, **1903.**

l'action de présence du fer on pouvait augmenter la teneur en azoture ferrique du mélange.

Nous nous sommes servis d'amalgame de baryum à 10 % de métal préparé suivant les indications de M. Guntz ([4] par électrolyse du chlorure et concentration de l'amalgame dans le vide.

On met dans une nacelle en fer ([5] environ 50 gr. d'amalgame de baryum, cette nacelle est placée dans un tube de porcelaine chauffé dans un four à résistance électrique.

Dans ce tube de porcelaine légèrement incliné, on met une spirale de nickel en avant de la nacelle de fer qui est entourée d'une tôle mince de nickel pour éviter l'attaque du tube de porcelaine par les vapeurs de baryum à haute température.

L'extrémité basse du tube de porcelaine est reliée à un flacon qui permet de recueillir les vapeurs de mercure condensé.

L'on commence à dessécher tout l'appareil en laissant entrer de l'azote pur et sec qu'on enlève en faisant le vide, puis on chauffe doucement et progressivement de manière à mettre environ trois heures pour atteindre la température de 800° mesurée à la pince thermoélec-

---

4. Guntz. — Annales de Chim. Phys., t. **10**, pp. 437-450, **1907**.

5. Nacelle de porcelaine généralement se casse. Ce fait a été constaté par M. Maquenne ([1] dans son étude sur l'action de l'azoture de l'amalgame de baryum, et par M. Guntz ([2] pour l'azoture de lithium.

1) Maquenne, article cité.
2) Guntz, Comptes rendus, t. **23**, p. 995, **1896**.

trique Le Chatelier. On porte ensuite à la température de 1000° ; l'on constate que l'azote est rapidement absorbé en même temps que le mercure est déplacé.

$$3\,Ba\,Hg^{n} + N^{2} = Ba^{3}\,N^{2} + 3\,Hg^{n}$$

Lorsque l'absorption de l'azote est terminée, on cesse de chauffer et on laisse refroidir l'appareil.

On trouve alors dans la nacelle une poudre brune qui est l'azoture de baryum pur. Il ne renferme que la trace de fer contenue dans l'amalgame de baryum employé.

Le produit ainsi obtenu est assez altérable à l'humidité, il dégage de l'ammoniaque :

$$Ba^{3}\,N^{2} + 6\,H^{2}O = 3\,Ba\,(OH)^{2} + 2\,NH^{3} \qquad (^{6}$$

Aussi lorsqu'on veut analyser ce composé, il faut prendre des précautions spéciales pour ne pas perdre d'ammoniaque.

Voici comment nous opérions.

Dans un ballon de 500$^{cc}$ jaugé, on mettait 100$^{cc}$ d'une solution titrée d'acide chlorhydrique, et on y projetait rapidement un poids connu de la substance à analyser.

---

6. Voir Guntz : *Sur l'hydrure de baryum.* — Compt. Rend., t. **132**, pp. 963-966, **1901** ; Bull. Soc. chim., t. **25**, p. 692, **1902** ; *Sur un procédé général de formation des azotures.* — Compt. Rend., t. **135**, pp. 738-740, **1902** ; Bull. Soc. chim., t. **29**, p. 143. *Sur la préparation de baryum pur à partir de son sous-oxyde.* — Compt. Rend., t. **143**, pp. 339-340, **1906.**

Voir Guntz et Mentrel : *Sur l'amidure et l'azoture de baryum.* — Bull. Soc. chim., t. **29**, pp. 578-585, **1903.**

— *Action de quelques gaz sur le baryum ammonium.* — Dito, pp. 585-587.

On remettait immédiatement le bouchon à l'émeri et par agitation on dissolvait le tout. Le ballon était ensuite rempli jusqu'au trait marqué et l'on prélevait pour l'analyse une portion aliquote du liquide.

Nous avons trouvé ainsi pour le produit analysé :

| | I. | II. | III. | Moyenne : |
|---|---|---|---|---|
| Ba | 93.71 | 93,73 | 93,64 | 93,69 |
| N | 6,27 | 6,25 | 6,37 | 6,30 |
| | 99,98 | 99,98 | 100,01 | |

La théorie exige :

| | |
|---|---|
| Ba | 93,60 |
| N | 6,40 |

On a donc ainsi de l'azoture de baryum pur.

Si nous répétons au contraire cette expérience en allant beaucoup plus rapidement de manière à fondre l'amalgame au contact de l'azote au lieu de le laisser se décomposer sans fondre, on constate que la quantité de fer contenue dans le produit est beaucoup plus considérable, il semble que dans ces conditions il y ait de l'azoture de fer formé, car en traitant le produit par l'eau on obtient un abondant précipité d'oxyde ferrique qui ne peut provenir que de la décomposition par l'eau d'un azoture ferrique Fe N formé et qui serait stable à toutes ces températures en présence d'un excès d'azoture de baryum.

Nous avons essayé d'augmenter la proportion de cet azoture ferrique en ajoutant à l'amalgame de baryum de la limaille de fer. On augmente bien dans

ce cas la formation du fer dissous. Mais l'on constate que si la proportion de baryum n'est pas très considérable, il y a dissociation de l'azoture de fer et que la formation de ce composé est fonction de la température de chauffe et même de la durée de l'expérience. Nous n'avons pu d'ailleurs trouver de relation entre la quantité d'azoture ferrique formée et les diverses circonstances expérimentales.

## CONCLUSIONS

Nous avons, après avoir passé brièvement en revue les différentes méthodes de préparations de l'azoture d'aluminium, montré que l'on pouvait, avec certaines précautions, obtenir l'azoture d'aluminium pur par la méthode de Sofianopoulos et de Joukow.

Nous avons également indiqué quelles étaient les précautions nécessaires à employer pour obtenir de l'azoture de baryum pur en partant de l'azote et de l'amalgame de baryum.

Vu :
Nancy, le 22 mars 1910.
Le Président de Thèse :
A. GUNTZ.

Vu et approuvé :
Nancy, le 22 mars 1910.
Le Doyen :
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 22 mars 1910.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM,
*Correspondant de l'Institut.*

# INDEX BIBLIOGRAPHIQUE


Arons Leo — *Ueber die direkte Verbindung von Aluminium und Stickstoff im elekrischen Lichtbogen.* — Naturwiss. Rundschau, t. 14, pp. 453-54. Berlin, 1899.

Briegleb u. Geuter. — *Ueber das Stickstoffmagnesium und die Affinitæten des Stickgases zu Metallen.* — Annalen der Chemie, Liebig, t, 123, pp. 228-248, 1862.

Beilby and Henderson. — *The Action of Ammonia on Metals at High Temperatures.* — Journ. of the Chem. Society, t. 79, pp. 1245-1256, 1901.

Buchner G. — *Ueber Siliciumgehalt des Aluminiums.* — Chemik. Zeitung, t. 8, pp. 37-38, 1884 ; Jahresbericht, Wagner, t. 30, p. 160, 1884.

Calvert et Jonson. — *Aluminiumlegirung und ihr Verhalten.* — Philos. Magazine, p. 240, 1855 ; Dingl. Journ., t. 83, p. 285.

Charrier. — Compt. Rend., p. 240, 1855 ; Dingl. Jour., p. 210, t. 89.

Franck L. — *Action de l'aluminium sur le carbone et ses composés.* — Bull. Soc. chim., t. 11, pp. 439-446, 1894.

— *Ueber Stickstoffaluminium, seine Darstellung und sein Verhalten.* — Chemik. Zeitung, t. **21**, p. 263, **1897**.

— *Studien ueber Aluminium als Reductionsmisttel.* — Chem. Zeitung, t. **22**, pp. 236-245, **1898**.

Fowler G.-J. — *Iron Nitride.* — Journ. of the chemical Society, t. **79**, pp. 285-299, **1901**.

Gesellschaft für Stickstoffdünger. — *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus dem Carbiden der Erdalkalien* — D. R. P. 163320, **1905**. Centralblatt, t. **2**, p. 1059, **1905**.

Goldschmidt. — *Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Metallen und Legirungen mittelst Aluminiums.* — Annal. d. Chem. u. Phar., Liebig, t. **301**, pp. 19-28, **1898**.

— *Ueber ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung von schwer-schmelzbaren Metallen.* — Zeitschrift für Elektrochemie, t. **4**, pp. 494-498, **1898**.

Goldschmidt and Vautin C. — *Aluminium as a heating and reducing agent.* — Jour. of the Society of chem. Industry, t. **17**, pp. 543-545 ; Centralblatt, p. 1183, t. **2**, **1898**.

Grandeau. — L'Industrie Nitratière de Norwège. — Journ. d'Agriculture pratique, 13/1 **1910**.

— L'Opuscule l'Azote Nitrique et l'Agriculture. Paris **1909-1910**, Librairie Agricole.

Guntz A. — *Sur l'hydrure de baryum.* — Compt. rendus, t. **132**, pp. 963-966, **1901** ; Bull. Soc. chim., t. **25**, p. 692, **1902**.

— *Sur la préparation du baryum.* — Compt. rend., t. **133**, pp. 872-1874, **1901** ; Bull. Soc. chim., t. **27**, p. 125, **1903**.

— *Préparation et propriétés du baryum* — Bull. Soc. chim., t. **27**, p. 837.

— *Sur un procédé général de formation des azotures.* — Compt. rend., t. **135**, p. 738-740, **1902** ; Bull. Soc. chim., t. **29**, p. 143.

— *Sur la chaleur de formation de quelques composés de baryum.* — Compt. rend., t. **136**, pp. 1071-1071, **1903**.

— *Sur l'azoture de lithium.* — Comptes rendus, t. **123**, pp. 995-997, **1896**.

— *Conférence sur la préparation et les propriétés des métaux alcalino-terreux, le 24 avril 1907, à Mulhouse.* — Bull. Soc. Ind. de Mulhouse, Juin **1907**.

— *Sur la préparation du baryum pur à partir de son sous-oxyde.* Comptes rendus, t. **143**, pp. 339-340, **1906** ; Bull. Soc. chim., t. **35**, p. 1322, **1906**.

— *Sur un appareil de chauffage électrique.* — Bull. Soc. chim., t. **27**, pp. 153-157, **1902**.

Guntz et Mentrel. — *Sur l'amidure et l'azoture de baryum.* — *Action de quelques gaz sur le baryum ammonium.* — Bull. Soc. chim., t. **29**, pp. 578-587, **1903**.

Henderson and Galletly. — *The behaviour of metals when heated in ammonia.* — Journ. of the Society of chemical Industry, t. **27**, pp. 387-389, **1908**.

Hornberger R. — *Ueber das Vorkommen des Baryums in der Pflanze und im Boden.* — Sandwirt. Versuch-Station, t. **51**, pp. 473-478. München, **1899**.

Jamano J. — *Can aluminium salts accelerate the growth of plants?* — Bull. of the College of Agric. Tokyo, t. **6**, pp. 429-432, **1895**.

Fichter Fr. — *Ueber Aluminiumnitrid.* — Zeitschrift fur anorgan Chemie, t. **54**, pp. 322-327, **1907** ; Bull. Soc. chim., t. **4**, p. 205, **1907**.

JOUKOW IWAN. — *Azotistëje metallëu i ich magnitnëuja swoestwa.* — Jour. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 40, pp. 457-459, 1908.

MAQUENNE. — *Sur quelques propriétés de métaux alcalino-terreux.* — Bull. Soc. chim., t. 7, pp. 366-373, 1892.

MALLET J.-W. — *Sur l'azoture d'aluminium et sur l'action de l'aluminium sur le carbonate de sodium à une température élevée.* — Journ. of the chem. Society, t. 2, pp. 349-351, 1876 ; Jahresbericht, Liebig, p. 238, 1876 ; Bull. Soc. chim., t. 27, pp. 167-168, 1877.

MATIGNON G. — *Sur quelques propriétés de l'aluminium et sur la préparation de l'hydrogène phosphoré gazeux.* — Comptes rendus, t. 130, pp. 1391-1394, 1900.

MENTREL. — *Action du gaz ammoniac à basse température sur le baryum.* Bull. Soc. chim., t. 29, pp. 493-503, 1903.

MOISSAN. — *Impuretés de l'aluminium industriel.* — Compt. rend., t. 119, pp. 12-15, 1894.

— *Préparation d'un carbure d'aluminium cristallisé.* — Compt. rend., t. 119, pp. 16-20, 1894.

— *Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé.* — Compt. rend., t. 117, pp. 423-425, 1892.

— *Préparation et propriétés siliciure de carbone cristallisé.* — Compt. rend., t. 117, pp. 425-428, 1892.

— *Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé.* — Compt. rend., t. 118, pp. 501-506, 1893.

PELLET et FRIBOURG. — *The occurence of alumina in plants.* — Annales chim. appl., t. 10, pp. 373-376, 1905.

RICHARDS and THOMSON. — *Recent determinations of the electrical conductivity of Aluminium.* — Chemical News, t. 75, pp. 217-218, 1897.

Rossel u. Franck. — *Herstellung von Stickstoffverbindungen der Metalle direct durch Einwirkung der athmospherischen Luft und Bildung von Ammoniak.* — Chemiker Zeitung, t. **20**, p. 28, **1896**.

Rousseau et Morin. — *Contribution à la fabrication d'aluminium.* — Technologiste, p. 406, **1857** ; Polytech. Centralblatt, p. 887, **1857** ; Centralblatt, p. 479, **1857** ; Jahresbericht, Wagner, t. **3**, pp. 1-2, **1857**.

Ellis Russel. — *Lecture experiments showing the formation of the nitrides of Barium, Strontium, Calcium, and Aluminium.* — Chemical News, t. **99**, p. 4, **1909**.

Schirges. — *Briefe über die Pariser Weltausstellung*, pp. 222-228, **1855**.

Serpek. — *Herstellung von Aluminiumnitrid.* — Chemiker Zeitung, t. **33**, p. 666, **1909** ; D. R. P. 21676, **1908**.

Sofianopoulos. — *Sur un nouveau procédé de préparation de l'azoture d'aluminium.* — Bull. Soc. chim., t. **5**, pp. 614-616, **1909**.

Tissier. — *Importance de l'Aluminium en métallurgie.* Rouen, **1862** ; Répert. de Chimie appl., t. **4**, pp. 129-130, **1862** ; Dingl Journ. t. **165**, pp. 314-315 ; t. **166**, pp. 427-429 ; Berg und hüttenm. Zeit., p. 392, **1862** ; Polytech. Centralblatt, pp. 1338-39, **1862** ; Jahresbericht, Wagner, t. **8**, pp. 5-7, **1862**.

Tonzes-Diacon. — *Préparation de quelques composés de l'aluminium et des dérivés hydrogénés correspondants.* — Comptes rendus, t. **30**, pp. 1314-1316, **1890**.

Wagner P. — *Die Stickstoffdüngun der Kulturpflanzen.* — Darmstadt, **1890**, imprimerie Winter.

Weston and Ellis. — *The interation of Aluminium powder and carbon.* — Chemical New, t. **97**, pp. 219-226, **1908**.

White and Kirschbraun. — *The Nitrides of Zinc, Aluminium and iron.* — Journ. of the American Chemical Society, t. **28**, pp. 1343-1349, **1906**.

Zenghelis. — *Chemische Reaktionen bei extrem Hohen Temperaturen.* — Elekrochem. Zeitschrift, t. **10**, pp. 109-112, **1903**.

# TABLE DES MATIÈRES


Pages

INTRODUCTION. . . . . 13

PREMIÈRE PARTIE

**Azoture de l'aluminium**

CHAPITRE Ier

Aperçu historique . . . . . 19

CHAPITRE II

Partie expérimentale

*A. — Différentes méthodes*

Procédé Briegleb et Geuter . . . . . 25
Procédé Mallet . . . . . 26
Procédé Franck . . . . . 26
Procédé Matignon . . . . . 27
Procédé Arons . . . . . 28
Procédé Zenghelis . . . . . 28
Procédé Fichter . . . . . 28
Procédé Henderson et Galletly . . . . . 30
Procédé Weston et Ellis . . . . . 30
Procédé Ellis. . . . . 31
Procédé Joukow . . . . . 31
Procédé Sofianopoulos . . . . . 32
Procédé Serpek. . . . . 32

*B. — Notre méthode*

Indication de notre méthode . . . . . 33
Notre expérience . . . . . 34
L'explication . . . . . 35
Nouvelle expérience . . . . . 36
La conclusion de nos expériences . . . . . 37
Notre méthode . . . . . 37
L'analyse et les résultats . . . . . 38
La condition de l'absorption de l'azote par l'aluminium . . 39

DEUXIÈME PARTIE

**Recherches sur l'azoture de baryum**

CHAPITRE III

L'observation de M. Guntz et M. Maquenne . . . . . 43
Nos recherches . . . . . 43
Notre expérience . . . . . 44
L'absorption d'azote en présence de mercure . . . . . 45
L'emploi d'analyse de l'azoture de baryum . . . . . 45
L'analyse et les résultats . . . . . 46
Notre observation . . . . . 46
CONCLUSIONS . . . . . 49
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE . . . . . 51

# SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

## Histoire de l'aluminium

## Divers modes de fabrication et propriétés du métal.

Vu :
Nancy, le 22 mars 1910.
Le Président de Thèse :
A. GUNTZ.

Vu et approuvé :
Nancy, le 22 mars 1910.
Le Doyen :
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 22 mars 1910.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM,
*Correspondant de l'Institut.*

Imprimerie Albert Barbier, 4, quai Choiseul, Nancy